

004099649

WPI Acc No: 1984-245190/198440

XRAM Acc No: C84-103500

XRPX Acc No: N84-183413

Electroluminescent device with high power conversion efficiency - comprising anode, hole injecting zone, organic luminescent zone and cathode

Patent Assignee: EASTMAN KODAK CO (EAST)

Inventor: TANG C W; VANSLYKE S A

Number of Countries: 009 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 120673	A	19841003	EP 84301899	A	19840321	198440	B
JP 59194393	A	19841105	JP 8458088	A	19840326	198450	
US 4539507	A	19850903	US 83478938	A	19830325	198538	
CA 1213662	A	19861104				198649	
EP 120673	B	19880601				198822	
DE 3471683	G	19880707				198828	

Priority Applications (No Type Date): US 83478938 A 19830325

Cited Patents: A3...8602; EP 44686; FR 1277534; FR 1511691; FR 2111265; No-SR.Pub; US 3011978; US 3162642; US 3314894; US 3491106; US 3546127

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 120673 A E 32

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL SE

EP 120673 B E

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL SE

Abstract (Basic): EP 120673 A

An electroluminescent device with a power conversion efficiency of at least 9×10 power - 5 w/w, comprises (in sequence) an anode electrode; a hole-injecting zone; an organic luminescent zone; the zones having a combined thickness of not more than 1 micron; and a cathode electrode; at least one of the electrodes being capable of transmitting at least 80 % of radiation having wavelengths longer than 400 nm.

Pref. the luminescent zone comprises an electron-transporting cpd. that provides a max. electroluminescent quantum efficiency of at least 5×10 power - 4 photons/electron when used in a test driven at no more than the lesser of (i) 25 volts and (ii) the voltage which produces the max. power conversion efficiency of the device, the test device comprising (1) a hole-injecting zone comprising 1,1-his(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexane, (I) and the hole injecting zone and luminescent zone having a combined thickness of no more than 1 micron, (2) an anode electrode that transmits at least 80 % of radiation having wavelengths longer than 400 nm, and (3) an indium cathode. The electron-transporting cpd. is pref. a specified optical brightener.

ADVANTAGE - The EL devices have high power conversion efficiency and can be operated at a driving voltage of not more than 25 volts.

Abstract (Equivalent): EP 120673 B

An electroluminescent device with a power conversion efficiency of at least 9×10 power - 5 w/w, comprises (in sequence) an anode electrode; a hole-injecting zone; an organic luminescent zone; the zones having a combined thickness of not more than 1 micron; and a cathode electrode; at least one of the electrodes being capable of transmitting at least 80 % of radiation having wavelengths longer than 400 nm.

Pref. the luminescent zone comprises an electron-transporting cpd. that provides a max. electroluminescent quantum efficiency of at least 5×10 power - 4 photons/electron when used in a test driven at no more than the lesser of (i) 25 volts and (ii) the voltage which produces the max. power conversion efficiency of the device, the test device

comprising (1) a hole-injecting zone comprising 1,1-his(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexane, (I) and the hole injecting zone and luminescent zone having a combined thickness of no more than 1 micron, (2) an anode electrode that transmits at least 80 % of radiation having wavelengths longer than 400 nm, and (3) an indium cathode. The electron-transporting cpd. is pref. a specified optical brightener.

ADVANTAGE - The EL devices have high power conversion efficiency and can be operated at a driving voltage of not more than 25 volts.

Dwg.1/2

Abstract (Equivalent): US 4539507 A

Electroluminescent device comprises in sequence, anode electrode, hole injecting zone, organic luminescent zone and cathode electrode.

At least one electrode can transmit at least 80% of radiation of wavelength above 400 nm.

The luminescent zone comprises an electron transporting cpd. providing max. electroluminescent quantum efficiency of at least 5×10^4 photons/electron, when used in a test device at 25V or, if lower, the voltage which produces max. power conversion efficiency.

The test device has (2) a hole-injecting zone consisting of 1,1-bis-(di-p-tolylaminophenyl)cyclohexane with the hole injecting zone and luminescent zone having total thickness up to 1 micron, (2) anode electrode transmitting at least 80% of radiation of wavelength over 400 nm and (3) indium cathode.

ADVANTAGE - The device has power conversion efficiency at least 9×10^4 power-5 w/w and the zones have combined thickness of at most 1 micron.

(12pp)

Title Terms: ELECTROLUMINESCENT; DEVICE; HIGH; POWER; CONVERT; EFFICIENCY; COMPRIZE; ANODE; HOLE; INJECTION; ZONE; ORGANIC; LUMINESCENT; ZONE; CATHODE

Derwent Class: E19; L03; P85; U11; U14

International Patent Class (Additional): C09K-011/06; G09F-013/22; H01J-001/62; H05B-033/14

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E10-B01A; E10-B04A; E24-A01; E24-A02; E24-A03; L03-C02C

Manual Codes (EPI/S-X): U11-A09; U14-J

Chemical Fragment Codes (M3):

03 G010 G013 G019 G030 G035 G038 G113 G563 H1 H103 H142 M1 M113 M119 M121 M129 M143 M149 M150 M210 M211 M240 M283 M320 M414 M510 M520 M533 M541 M782 M903 Q454 R043

04 G010 G013 G015 G019 G030 G035 G038 G039 G050 G100 G111 G112 G563 G573 G599 H1 H103 H141 H142 M111 M119 M121 M129 M132 M143 M149 M150 M210 M211 M240 M273 M282 M283 M311 M320 M321 M342 M343 M414 M510 M520 M531 M532 M533 M540 M541 M542 M543 M782 M903 Q454 R043

Chemical Fragment Codes (M4):

01 D012 D019 D021 D022 D023 D029 D040 D049 D711 D799 E400 E499 E600 E699 F012 F013 F014 F015 F111 F211 F421 F521 F570 F610 F630 F710 F730 G010 G011 G012 G013 G019 G040 G100 H600 H608 H609 H641 H642 H643 H721 H722 H723 H724 H725 J011 J131 L143 M1 M111 M112 M113 M114 M115 M116 M119 M121 M124 M126 M133 M134 M139 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M280 M281 M282 M283 M312 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M332 M342 M412 M511 M512 M520 M521 M530 M531 M532 M533 M540 M782 M903 Q454 Q613 R043 W003 W030 W335

02 A103 A212 A313 A430 A960 C710 D021 D621 H4 H401 H441 H8 M280 M320 M411 M511 M520 M530 M540 M630 M782 M903 Q454 Q613 R043 W002 W030 W335

Ring Index Numbers: 00085; 00090; 00096

Derwent Registry Numbers: 1164-S

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-194393

⑫ Int. Cl.³
H 05 B 33/14
// C 09 K 11/06

識別記号

庁内整理番号
7254-3K
7215-4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月5日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ 改良された電力転換効率をもつ有機エレクトロルミネッセント装置

ント・ストリート324

⑮ 特 願 昭59-58088

⑯ 発明者 チヤン・ウォン・タン

⑰ 出 願 昭59(1984)3月26日

アメリカ合衆国ニューヨーク州
14626ロチェスター市バーモント・ドライブ197

優先権主張 ⑯ 1983年3月25日 ⑯ 米国(US)

⑯ 出願人 イーストマン・コダツク・カンパニー
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14650ロチェスター市ステートストリート343

⑯ 0478938

⑯ 代理人 弁理士 湯浅恭三 外4名

⑯ 発明者 スチーブン・アーランド・バン
スリク
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14613ロチェスター市ピアーボ

明細書

1. [発明の名称]

改良された電力転換効率をもつ有機エレクトロルミネッセント装置

換効率が増大することが望ましい。電力転換効率は入力に対する出力の比(通常はW/W)と定義され、装置の駆動電圧の倍数である。経済的な駆動回路部品を用いる駆動電圧、すなわち25ボルトを越えない電圧に関しては、電力転換効率は無機装置の約1×10³ W/W以下に限定されている。10³ W/W以上の電力転換効率をもつ、厚いフィルム(>5μm)または単結晶を用いる有機エレクトロルミネッセント装置が開発されてはいる。しかしそれらの厚さが比較的大きいため、この種の装置を駆動させるのに要する電圧はかなり高い、すなわち100ボルトまたはそれ以上である。

2. [特許請求の範囲]

駆動電圧、正孔インジェクション領域、有機発光領域(これらの領域を合わせた厚さは1μmを越えない)、および陰極からなり、これらの電極のうち少なくとも一方は400nm以上の波長をもつ輻射線の少なくとも80%を透過させることができ、かつ少なくとも9×10³ W/Wの電力転換効率をもつエレクトロルミネッセント装置。

駆動電圧を25ボルト以下に低下させるためには薄膜型エレクトロルミネッセント装置が望ましい。これはここでは有効な帯域または層の厚さ、すなわち電極間にある物質の厚さが1μmを越えない程度を意味する。ピンホールの問題を考えると薄膜の形態を達成することは特に困難であった。ピンホールは電池をショートさせ

3. [発明の詳細を説明]

本発明は、有機化合物を発光手段とする、電気信号に応答して発光するエレクトロルミネッセント装置に関する。

有機エレクトロルミネッセント装置がそれらの対抗品と十分に対抗しうるものとなるためには、対抗しうるコストにおいてそれらの電力転

るので受けられない。たとえばドレスナー、RCA レビュー、Vol. 30, 3221 頁 (1969年6月)、特に326頁を参照されたい。ピンホールの形成を防止するために、被覆用配合物中に結合剤を使用することが好都合とされている。この種の結合剤の例には付加重合体たとえばポリスチレン、および結合重合体たとえばポリエチレンが含まれる。電池のショートは避けられるが、結合剤を使用することは不満足な場合がある。このためには溶剤被覆加工法を用いる必要があり、ある層の溶剤は下層の溶剤としても作用する可能性があり、これにより層間の明瞭な境界設定が妨げられる。結合剤を必要とする1層を溶剤被覆したのち結合剤を必要としない層 (1層または多層) を蒸着させる方法は考えられるが、逆の順序すなわち発光層を溶剤被覆する場合、溶剤が下層に影響を与えた場合の実用性は証明されていない。

米国特許第4,556,429号明細書に記載された電池は、正孔インジェクション領域

(hole injecting zone) としてポルフィリン系化合物からなる層をもつ本発明のものと同じ型の装置の一例である。

上記特許のセルは先行技術のセルよりも著しい改良を示したが、留まれている電力転換効率、すなわち25ボルトを越えない駆動電圧を用いた場合に少なくとも 9×10^{-5} W/W の水準を達成していない。正孔インジェクション層内のポルフィリン系化合物は有色であるため、セルにより放出される光を若干吸収するという避けられない傾向を示す。またポルフィリン系化合物は有效地に发光するために必要な正孔および電子の有効な发光的再結合を妨げると思われる。

本発明の目的は、少なくとも1桁改良された、すなわち少なくとも 9×10^{-5} W/W に及ぶ電力転換効率をもつエレクトロルミネッセント (以下 "EL") 装置を提供することである。

本発明によれば、順次陽極、正孔インジェクション領域、有機発光領域 (これらの領域を合

わせた厚さは1μm を越えない)、および陰極からなり。

これらの電極のうち少なくとも一方は400 nm 以上の波長をもつ輻射線の少なくとも80%を透過させることができ、かつ少なくとも 9×10^{-5} W/W の電力転換効率をもつエレクトロルミネッセント装置が提供される。

好ましくはこの装置の発光領域は、112.5ボルト以下および11 この装置の最大電力転換効率を与える電圧以下で駆動される試験装置に用いた場合、少なくとも 5×10^{-4} 光子/電子のエレクトロルミネッセント電子効率をもつ電子伝導化合物からなる。上記試験装置は1) 本質的に1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサンからなる正孔インジェクション領域 (この正孔インジェクション領域と上記の発光領域を合わせた厚さは1μm を越えない)、2) 400 nm 以上の波長をもつ輻射線の少なくとも80%を透過させる層、およ

び3) インジウム製陰極から構成される。

本発明の装置は必要とされる改良された電力転換効率を示す。

本発明の装置において発光領域または正孔インジェクション領域はそれぞれ電子伝導化合物からまたは正孔伝導化合物から作成され、これは本発明の実施形態の多くにおいてそれぞれの領域に結合剤を用いずに作られる。

本発明のさらに他の有利な特色は、正孔インジェクション層用として、与せられた輻射線に對し実質的に透過性である化合物が見出されたことである。

本発明の他の有利な特色は添付の図面を考慮に入れて後記の好ましい実施形態を参照することにより明らかになるであろう。第1図は電源に接続した本発明装置の一例の概略的断面図であり、

第2図は本発明に従って製造された装置に關する電力転換効率対エレクトロルミネッセント電子効率を示す対数-対数グラフである。

正孔インジェクション層および発光物質は各帯域内に存在する（この帯域が層であっても他のものであっても）。好ましいエレクトロルミネッセント装置においてこれらの物質は順次重なった被覆ないしは層中に存在する。

正孔インジェクション層は正孔伝導化合物からなり、一方発光層は電子伝導化合物からなる。

本発明者らは、後記のように駆動および構成されるセルに用いた場合に 5×10^4 光子/電子を越えるEL電子効率を与える特定の電子伝導化合物があることを見出した。電力転換効率とEL電子効率の間には直接的な関係があるので、これらの化合物を用いると前記の駆動電圧に關して電力転換効率は少なくとも 9×10^4 W/Wとなることが保証される。これらの化合物は容積に薄膜の形態で沈着するので、有効領域を合わせた厚さが $1 \mu\text{m}$ を越えない導体型装置が容易に得られる。

本発明の装置に用いられる電子伝導化合物は、酸化還元反応において還元されうる化合物であ

る。本発明において特に有用なものは、前記の駆動に關して少なくとも 5×10^4 EL電子効率を与える電子伝導化合物である。周知のようにEL電子効率は単純に外感回路で測定される電子/秒に対する、セルから放出される光子/秒の比に等しい。この効率を電力転換効率 (W/Wの単位で定義される) と混同してはならない。

電子伝導化合物が少なくとも 5×10^4 光子/電子（すなわち 0.05%）の EL電子効率を与えるか否かを判定するためには下記の試験を行う。

ELセルは下記の順序で構成される：

400 nm 以上の波長をもつ輻射線の少なくとも 80% を透過させる陽極〔たとえばネザトロン (Nesatron, 商標) ガラス〕；本質的に 1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサンからなる正孔インジェクション層；問題の電子伝導化合物の層；およびインジウム製陰極。ここで正孔インジェクション層と発光層は合わせて厚さ $1 \mu\text{m}$ を越えない。電

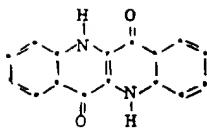
動電圧をかけ、最大電子転換効率または 2.5 ボルトのいずれかに達するまで（いずれが先に起ころとしても）高める。この電圧において最大 EL電子効率を測定する。

表1には、上記のように構成され、かつ上記の電圧で駆動される装置において試験した場合の若干の有用な電子伝導化合物に関する EL電子効率を示す。これらの例のそれぞれにつき、最大 EL電子効率の電圧は 2.5 ボルトの制限以下であった。

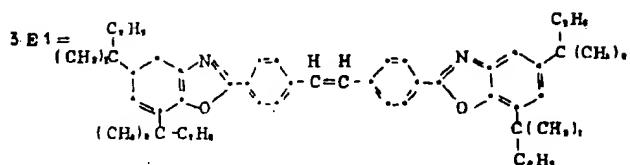
試験	構成	EL電子効率 $\times 10^4$	測定点(伏)における 電力転換効率	
			18 V	18 V
(比較例)				
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E1 (1500A)/インジウム(1n 薄膜)	(75nm)/1n 薄膜	1×10^4	2.0 V	2.0 V
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E2 (75nm)/1n 薄膜	(75nm)/1n 薄膜	8×10^4	2.0 V	2.0 V
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E3 (75nm)/1n 薄膜	(75nm)/1n 薄膜	3×10^4	1.5 V	1.5 V
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E4 (75nm)/1n 薄膜	(75nm)/1n 薄膜	3×10^4	1.25 V	1.25 V
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E5 (75nm)/1n 薄膜	(75nm)/1n 薄膜	1.5×10^4	2.4 V	2.4 V
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E6 (75nm)/1n 薄膜	(75nm)/1n 薄膜	5×10^4	1.5 V	1.5 V
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E7 (75nm)/1n 薄膜	(75nm)/1n 薄膜	6×10^4	1.4 V	1.4 V

E5を除いて有効電子 1個に四捨五入した。

1エビドリジン=

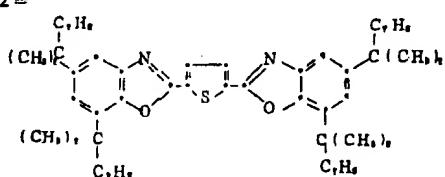


2 HI-1=1,1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン



[4,4'-ビス[5,7-ジ-t-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル]ステルベン]

4 E2=



[2,5-ビス[5,7-ジ-t-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル]チオフェン]

5 E3=



[2,2'-(1,4-フェレンジビニレン)ビスベンゾチアゾール]

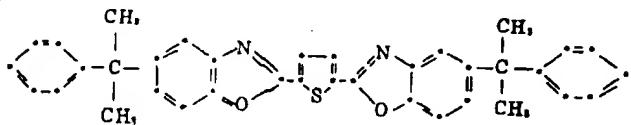
6 E4=



[2,2'-(4,4'-ビフェニレン)ビスベンゾチアゾール]

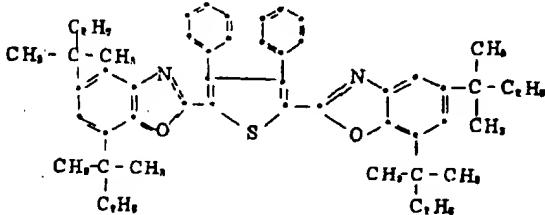
7 E5= ビス(8-ヒドロキシキノリノ)マグネシウム

8 E6=



[2,5-ビス[5-(α,α-ジメチルベンジル)-2-ベンゾキサゾリル]チオフェン]

9 E7=



[2,5-ビス[5,7-ジ-t-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン]

ここで用いられる正孔インジェクション層の正孔伝達化合物は、電極を与えた2個の電極間に配置されて陽極から正孔がインジェクトされた場合、正孔を適切に陰極へ伝達することができる化合物である。好みしい正孔伝達化合物は、 10^4 ~ 10^6 ボルト/ cm の電場を与えた電極間に側が配置された場合少なくとも 10^6 cm^2 /ボルト・秒の正孔移動係数をもつ。最も好みしい正孔伝達化合物は容易にかつ可逆的に酸化されうる芳香族アミンであることが見出された。

より好みしくは、正孔インジェクション層は本質的に無色である。これは陽極に隣接した位置にあり、陽極は透明な電極であることが好みしい。従って正孔伝達化合物も 400 nm 以上での波長において少なくとも 90% の透過性であることが好みしい。

前述の光透過性をもつ有用な正孔伝達化合物の好みしい例には、室温で固体であり、かつ少なくとも1個の窒素原子が置換基でトリ置換さ

れた（そのうち少なくとも1個はアリール基または置換アリール基である）アミンが含まれる。アリール基上の有用な置換基の例には、1~5個の炭素原子をもつアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基およびアミル基；ハロゲン原子、たとえば塩素原子およびフッ素原子；ならびに1~5個の炭素原子を有するアルコキシ基、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブチル基およびアミル基である。

本発明に用いられる正孔伝達化合物のあるもの、および電子伝導化合物のあるものは、薄膜形成性化合物であるという付加的な性質をもつことが注目される。ここで用いられるようにある化合物がこの性質を電極などの支持体上に $0.5\text{ }\mu m$ 以下の厚さで施した場合に“薄膜形成性”である場合、これは実質的にピンホールを含まない層を形成する。しかしある化合物が薄膜形成性であるということは必ずしも $0.5\text{ }\mu m$ よりも多様に存在しないということを意味する

わけではない。有効帯域の一方の値がこの種の薄膜形成性化合物である場合、両層において結合剤を除くことができるという点でこの薄膜形成性は有用である。従って本発明の一実施態様においては、各光層および正孔インジェクション帯域の双方が結合剤を含有しない。

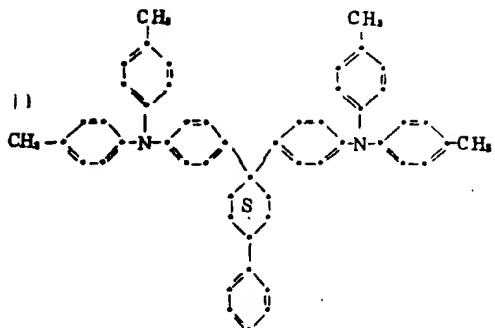
あるいは他の場合には正孔と電子の発光的再結合を妨げない結合剤も本発明に有用である。

前記のように薄膜を形成しうる化合物の有用な例を以下に示す。尚に有用な例には複数個もしくは複数層、および5個以上の炭素原子を有する脂肪族鎖少なくとも2個を含有するか、あるいは少なくとも2個の基すなわちそれぞれ1重結合の通りに回転しうる基および¹⁾少なくとも5個の芳香族もしくは飽和炭素錠を含む基を含有する化合物が含まれる。

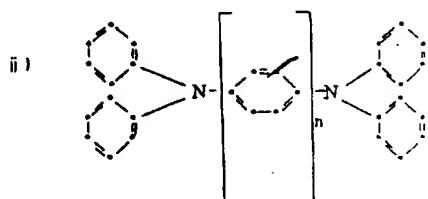
たとえば薄膜形成性である正孔伝導化合物には次式の構造をもつものが含まれる。



上記式中 Q' および $Q^{\prime\prime}$ は別個に複数原子および少なくとも3個の炭素錠（それらのうち少なくとも1個は芳香族のもの、たとえばフェニル基である）を含有する基である。炭素錠は飽和されたば、たとえばシクロヘキシル基およびシクロヘプチル基であってもよく；Gは連結基、たとえばシクロアルキレン基、たとえばシクロヘキシレン基；アリーレン基たとえばフェニレン基；アルキレン基たとえばメチレン基、エチレン基およびプロピレン基；あるいはC-C結合である。構造¹⁾の範囲内の個々の例には、前に下記のものが含まれる。次式の構造をもつ¹⁾1,1-ビス(4-ジ- p -トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン；



1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン: および次式の構造をもつ化合物



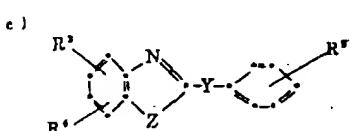
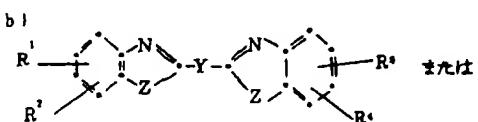
(上記式中 n は 2 ~ 4 の整数である)。たとえば 4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クワドリフ

これらの方式中 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 は別側に水素原子: 1 ~ 10 個の炭素原子を有する飽和脂肪族残基、たとえばプロピル基、*t*-ブチル基およびヘプチル基: 6 ~ 10 個の炭素原子を有するアリール基、たとえばフェニル基およびナフチル基: あるいはハロゲン原子、たとえば塩素原子およびフッ素原子であるか; あるいは R^1 と R^2 または R^3 と R^4 が一緒にあって、1 ~ 10 個の炭素原子を有する飽和脂肪族残基(たとえばメチル基、エチル基およびプロピル基)少なくとも 1 個を含んでいてもよい結合芳香族環を完成するため必要な原子を構成し。
 R^5 は 1 ~ 20 個の炭素原子を有する飽和脂肪族残基、たとえばメチル基、エチル基および *n*-アイソキシル基: 6 ~ 10 個の炭素原子を有するアリール基、たとえばフェニル基およびナフチル基: カルボキシル基: 水素原子: シアノ基: あるいはハロゲン原子、たとえば塩素原子およびフッ素原子であり; ただし式 c)において R^1 , R^2 および R^3 のうち少なくとも 2 個は 3 ~

2 ニル。

さらに他の有用な正孔伝導化合物には米国特許第 4,175,960 号明細書 13 頁 13 行から 14 頁 42 行に列挙されたもの、たとえばビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタンおよび N, N, N-トリ(p-トリル)アミンが含まれる。

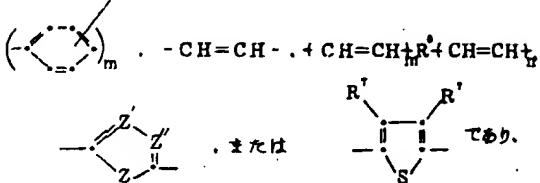
導電性の電子伝導化合物に関しては、好ましい例には蛍光増白剤が含まれる。最も好ましいものは次式の構造をもつ蛍光増白剤である。



10 個の炭素原子を有する飽和脂肪族残基、たとえばプロピル基、ブチル基またはヘプチル基であり。

Z は -O-, -NH- または -S- であり;

Y は R^5 - CH = CH - $\overset{n}{+}$ R' - ,



m は 0 ~ 4 の整数であり;

n は 0, 1, 2 または 3 であり;

R' は 6 ~ 10 個の炭素原子を有するアリール基、たとえばフェニレン基およびナフチレン基であり;

R'' は水素原子または 6 ~ 10 個の炭素原子を有するアリール基であり; そして

Z' および Z'' は別個の N または CH である。

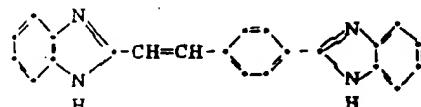
上記の脂肪族残基は置換されていてもよい。置

換された脂肪族残基の場合の置換基には、1～5個の炭素原子を有するアルキル基、たとえばメチル、エチル基およびプロピル基；6～10個の炭素原子を有するアリール基、たとえばフェニル基およびナフチル基；ハロゲン原子、たとえば塩素原子およびフッ素原子；ニトロ基；ならびに1～5個の炭素原子を有するアルコキシ基、たとえばメトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基が含まれる。

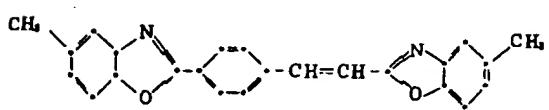
特に好ましい蛍光増白剤の例には下記のものが含まれる。2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル)-1,3,4-チアジアゾール；4,4'-ビス(5,7-*t*-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル)スチルベン；2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル)チオフェン；2,2'-1p-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール；4,4'-ビス(2-ベンゾキサゾリル)ビフェニル；2,5-ビス[5-(α , α -ジメチルベンジル)-2-ベンゾキサゾリル]チオフェン；4,4'-

ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾキサゾリル]スチルベン；および2,5-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン。

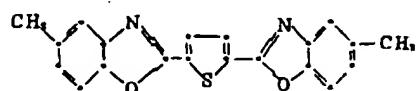
さらに他の有用な蛍光増白剤はケミストリー・オブ・シンヒティック・ダイメ、1971, 628～637頁および640頁に列挙されている。すでに薄膜形成性ではないものは、一端または両端の環に脂肪族の基を結合させることによって薄膜形成性にすることができる。この種のさらに有用な蛍光増白剤には、たとえば下記のものが含まれる。



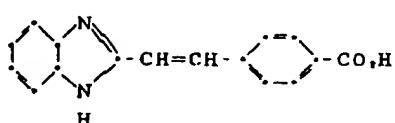
[2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール]



[5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾキサゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾキサゾール]

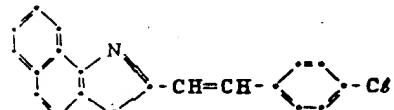


[2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾキサゾリル)チオフェン]



[2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール]

および



[2-[2-[4-(クロルフェニル)ビニル]ナフト[1,2-*d*]オキサゾール]

さらに他の有用な薄膜形成性の電子伝導化合物には8-ヒドロキシキノリンの金属錯体が含まれ、その際金属は好ましくはZn, Al, MgまたはLiである。

有効性の一方が薄膜形成性である場合、容易に認められるようにピンホールのため位置がシートすることはないので、他方は薄膜形成性である必要はない。たとえば有用な錯体は、前記の薄膜形成性化合物からなる正孔インジエクション層、および導電性層でない化合物、たとえば1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエンからなる発光層を含む。

前記の表1から明らかのように、有用な複数層には商標“オザトロン”的もとPPG1

ンダストリーズ社から得られる被覆ガラス陽極が含まれ、有用な陽極電極にはインジウムが含まれる。一般的にいかなる陽極および陰極もそれが適切な仕事開数をもつならば使用できる。たとえば陽極は高い仕事開数をもつべきである。他の有用な陽極の例にはいづれかの半透明な高い仕事開数をもつ導電性材料、たとえば酸化スズインジウム、酸化スズ、ニッケルまたは金で被覆したガラスが含まれる。好ましくは、この種の陽極は $10 \sim 1000$ オーム/スクエア (ohms/square) のシート抵抗、および 400 nm 以上の波長に対し 80% の光透過率をもつ。このように高い光透過率を少なくとも 90% という正孔伝達化合物の透過率と合わせた場合に、本発明に従って作成された装置の青色である卓越した電力転換効率が保証される。

他の有用な陰極の例には底の仕事開数をもつ他の金属、たとえば銀、スズ、銅、マグネシウム、マンガンおよびアルミニウムが含まれる。金属が装置により発生するルミネッセンスに対

して高い透過率をもつか否かは關係ない。

第1図は本発明に従って製造されたエレクトロルミネッセント装置を示す。これは酸化スズインジウムの半透明被膜 16 で被覆されたガラス製支持体 14 からなる陽極 12 を含む。この上に正孔インジェクション層 18 が配置される。発光層 20 は層 18 上に配置される。層 18 および 20 の一方または双方が導電形酸化物である。陰極 22 は層 20 上に配置され、リードワイヤ 24 が装置を電源 26 に接続する。電源 26 を入れると陽極 12 で発生した正孔は層 18 と 20 の界面へ伝達され、ここで陰極 22 から伝達された電子と結合し、可視光線 28 を発する。

電源 26 が装置 10 の最大出力点の電圧たとえば $15 \sim 25$ ボルトで操作される場合、最大電力転換効率は少なくとも $9 \times 10^{-3} \text{ W/W}$ である。ある場合にはこの効率が 2×10^{-3} に及ぶことが認められた。本発明の装置は改良された電力転換効率の結果 $1700 \text{ cd}/\text{m}^2 1500 \text{ フィー}$

トランペルト) に及ぶ最大輝度を生じることが認められた。

本発明のエレメントは常法により作成される。すなわち正孔インジェクション層、発光層および陰極をそれぞれ層被覆法または蒸発により施す。正孔インジェクション層が最初に形成されることが好ましい。発光層に有用な溶剤が正孔インジェクション層に対しても良好な溶剤である場合、発光層を形成するためには蒸発が好ましい。ここで用いられる“蒸発”には蒸気相からの沈着のあらゆる形態が含まれ、真空中で行われるものも含まれる。

下記の実施例により本発明をさらに説明する。これらの実施例において最大輝度は不可逆的輝度を生じる電圧のすぐ下の電圧で測定される。若干の実施例において駆動電圧について 2.5 V という好ましい限度を超える輝度に関する電圧が示されているのはこのためである。

実施例 1

第1図のものと類似したエレクトロルミネッ

セント装置(以下“セル”)を以下により製造した。

1) 陽極を作成するため、ネザトロンガラスをまず $0.05 \mu\text{m}$ アルミナの研磨材で数分間研磨した。次いでイソプロピルアルコールおよび蒸留水の $1:1$ (V) 混合物中で超音波清浄した。次いでこれをイソプロピルアルコールですすぎ、電気で送風乾燥させた。最後に、使用前にこれをトルエン中で超音波清浄し、電気で送風乾燥させた。

2) $1,1-\text{ビス}(4-\text{ジ-}p-\text{トリルアミノフェニル})\text{シクロヘキサン}(HI-1)$ をネザトロンガラス上に一般的な真空蒸着法により沈着させた。すなわち上記物質を電気的に加熱されたタンタル製ボートから 320°C の温度で 5×10^{-3} ルの系内圧力において蒸発させた。ネザトロンガラスに沈着した生成 HI-1 フィルムの厚さは 7.5 nm であった。

3) 次いで $4,4'-\text{ビス}(5,7-\text{ジ-}m-\text{ベンチル}-2-\text{ベンジキサシリル})\text{ステルベン}(E1)$

を21に記載したと同じ手法を用いて、ただし供給源温度350°Cを採用してHI-1層の上部に沈殿させた。E1層の厚さも75nmであった。

4) 次いでインジウムをIn1フィルムの上部にシャドーマスクを介して沈殿させた。In面積の面積は0.1cm²であり、これもエレクトロルミネッセントセルの有効面積を規定した。

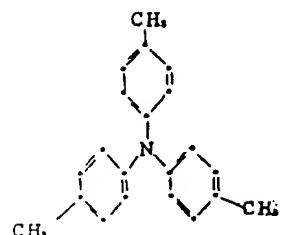
出来上がったセルはネザトロンガラス電極をプラスとしてバイアスをかけた場合、青緑色の光を放出した。放出された光は520nmに最大放出を有していた。達成された最大輝度は与えられた電圧が22Vである場合、電流密度140mA/cm²において340cd/m²であった。20Vで駆動した場合、最大電力転換効率は 1.4×10^{-3} W/Wであり、最大エレクトロルミネッセント電子効率は 1.2×10^{-3} 光子/電子であった。

実施例2

薄膜形成性でない正孔インジェクション層の

使用

実施例1に記載したようにエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただしN,N,N-トリ(p-トリル)アミンを正孔インジェクション層としてHI-1の代わりに使用した。このアミンは次式の構造をもつ。



セルは実施例1に記載したものと同じ方法で製造された。ただしアミン蒸発のための供給源温度は120°Cであった。厚さは75nmであった。このセルに30Vをかけた場合、電流密度40mA/cm²および最大輝度102cd/m²が得られた。放出された光はこの場合も青緑色であり、520nmに最大放出を有していた。

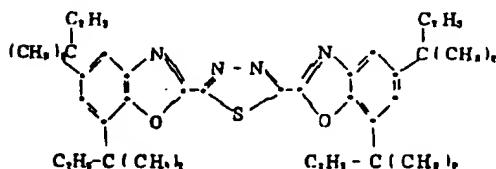
20ボルトで駆動した場合、最大電力転換効率は 8.1×10^{-4} W/Wであり、最大EL電子効率は 6.9×10^{-3} 光子/電子であった。

これらの結果は、発光層が薄膜形成性化合物からなるためビンホールを含まないならば正孔インジェクション層は薄膜形成性でなくともよく、また結合剤を含有しなくてもよいことを証明している。

実施例3

発光層用の他の物質

実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし下記の蛍光増白剤を発光層として用いた。



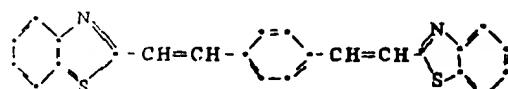
[2,5-ビス(5,7-ジ-t-ベンチル-2-ベンズキサゾリル)-1-1,3,4-チアジアゾール]

実施例1と同様にしてセルを製造した。ただし蛍光増白剤の蒸発のための供給源温度は260°Cであった。放出された光は橙色であり、590nmに最大放出を有していた。得られた最大輝度は30Vおよび40mA/cm²において340cd/m²であった。20Vで駆動された場合、最大電力転換効率は 1.5×10^{-3} W/Wであり、最大EL電子効率は 1.4×10^{-3} 光子/電子であった。

実施例4

発光層用の他の物質

実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし2,Z-(p-フェニレンジビニレン)ビスベンゾチアゾール(E3)を発光層として用い、300°Cで蒸発させた。



E3

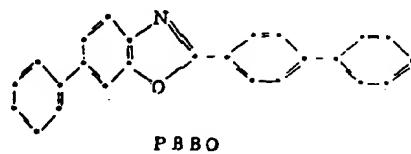
このセル(ネザトロン/HI-1/E3/In)

は微色の光を放出し、これは560 nm に最大放出来を有していた。得られた最大輝度は17.5 V および200 mA/cm²において340 cd/m² であった。15 V で駆動した場合、最大電力伝換効率は 4×10^{-6} W/W であり、最大エレクトロルミネッセント量子効率は 3×10^{-3} 光子/電子であった。

実施例5

発光用の他の物質

前記実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし2-(4-ビフェニル-1-6-フェニルベンゾキサゾール(PBBO)を発光層としてE1の代わりに用い、200°Cで蒸発させた。



PBBO

このセル(ネザトロン/HI-1/PBBO/In)は白青色の光を放出した。得られた最大輝度は25 V および50 mA/cm²において34 cd/m² であった。20 V で駆動した場合、最大電力伝換効率は 9.5×10^{-6} W/W であり、最大エレクトロルミネッセント量子効率は 8×10^{-4} 光子/電子であった。

実施例6および7

発光用の他の物質

実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし発光層はE1の代わりに2,5-ビス[5-(α,α-ジメチルペニジル)-2-ベンゾキサゾリル]チオフェン(実施例6)および2,5-ビス[5,7-ジ-α-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェンからなり、340°Cの温度で蒸発させた。図1に結果を示す。

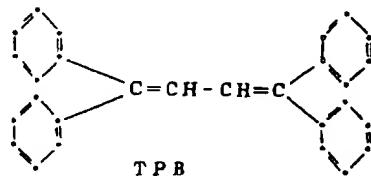
実施例	発光特性		
	最大電力	EL 輝度 量子効率	電力
6	680 cd/m ² (19V _{dc} 10 mA/cm ²)	7 × 10 ⁻⁴ W/W	15 V
7	530 nm 輝度 色 放出	1700 cd/m ² (20V _{dc} 10 mA/cm ²)	1.4 × 10 ⁻³ W/W 量子 効率

注: 1. EL輝度は200 mA/cm²において

実施例8

導体形成性でない電子伝導化合物

実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(TPB)を発光層として用いた。



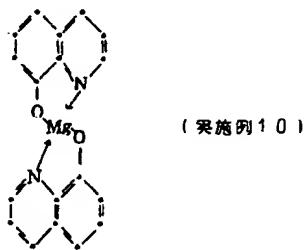
TPB昇華のための供給源温度は210°Cであった。このセルは青色の光を放出し、これは450 nm に最大放出来を有していた。得られた輝度は20 V および200 mA/cm²において102 cd/m² であった。15 V で駆動した場合、最大電力伝換効率は 2×10^{-6} W/W であり、最大エレクトロルミネッセント量子効率は 1.2×10^{-3} 光子/電子であった。このセルは蒸発したTPB

層の不均質をかつ薄膜形成性でない性質にもかかわらず機能した。TPB層は顯微鏡下で見た場合小さなクラスターのモザイクの外観を有していた。

実施例9および10

電子伝導化合物として8-ヒドロキシキノリノの金導體を用

実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただしビス(8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウム(実施例9)、および次式



実施例	最大放出される光の波長 (nm)	最大輝度 (cd/m ²)	最大電力 (W/W)	電力転換効率		電子効率 (光子/電子)	駆動電圧 (V)
				電子効率	電力効率		
9	515 nm	340 (15Vまで) 50mA/cm ² において	8.2×10 ⁻⁴	5.8×10 ⁻³	光子/電子		
10	546 nm	340 (24Vまで) 100mA/cm ² において	1.4×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻³	光子/電子	24 V	

の構造をもつビス(8-ヒドロキシキノリノ)マグネシウムをそれぞれ発光層として用いた。操作条件は実施例1の記載と同様であった。ただし金導體の供給源温度はそれぞれ330°C(実施例9)および410°C(実施例10)であった。表1に結果を示す。

上記各実施例に示した効率を便宜のため第2図にプロットした。第2図の点線は傾向を示すにすぎず、いずれかの方法による最適なものと表わすものではない。そこに示されたデータは個別式

$\log(\text{電力転換効率}) = \log(\text{EL電子効率}) + \log K$
(上記式中 K は切片(intercept) であり、駆動電圧によって一部制御される係数である) に従うとほぼ直線状である。駆動電圧(第1図の電源261の値が上がるのに伴って、第2図の曲線は下方へ移動する。従ってより高い駆動電圧では、同一のEL電子効率でも、もはや希望する $9 \times 10^{-3} \text{ W/W}$ の電力転換効率を与えるようになるであろう)。

4. [図面の簡単な説明]

第1図は試験に接続した本発明装置の一例の断面的断面図であり。

第2図は本発明装置に關する電力転換効率とエレクトロルミネッセント電子効率を示す対数-対数グラフである。

図中の各記号は下記のものを表わす。

- 10: エレクトロルミネッセント装置;
- 12: 陽極;
- 14: ガラス製支持体;
- 16: 半透明被覆;
- 18: 正孔インジェクション層;
- 20: 発光層;
- 22: 暗極;
- 24: リードワイヤ;
- 26: 電源。

第2出願人 イーストマン・コダック・カンパニー

代理人弁理士 湯浅恭三 
(外4名)

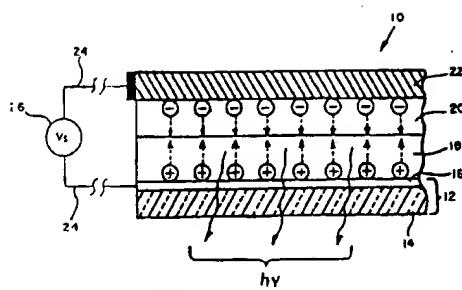


FIG. 1

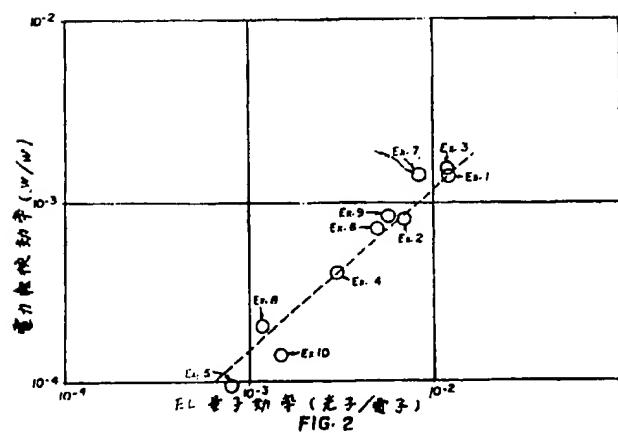


FIG. 2